

## 明細書

## 圧電単結晶、圧電単結晶素子およびその製造方法

## 技術分野

発明は、圧電単結晶 (piezoelectric single crystal)、圧電単結晶素子 (piezoelectric single crystal device) およびその製造方法ならびに図 1 に示すような 1-3 コンポジット (composite) 圧電素子に関するものである。

特に電気機械結合係数 (electromechanical coupling factor) ( $k_{31}$ 、 $k_{33}$ ) および圧電歪定数 (piezoelectric constant) ( $d_{31}$ 、 $d_{33}$ ) 等の圧電特性が、従来の焼結圧電素子 (sintered piezoelectric device) (例えばジルコンチタン酸鉛 (lead zircon titanate,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) (PZT) よりも格段に優れた圧電単結晶素子 (例えば、マグネシウムニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (lead magnesium niobate)-チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$  (lead titanate) (PMN-PT) 単結晶や、亜鉛ニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (lead zinc niobate)-チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$  (lead titanate) (PZN-PT または PZNT) 単結晶から作製したもの) の歩留まりの向上に関する技術である。

## 背景技術

圧電単結晶素子は、例えば、図 2 に示すような直方体の素子としたとき、その長手方向を分極方向 (polarization direction) 3 (以降、分極方向を PD と称す) とし、分極方向 PD に電圧をかけた時の分極方向 PD の振動 (縦方向振動) の大きさに関する電氣的エネルギーと機械的エネルギーの変換効率の平

方根に比例する縦方向振動モード(longitudinal vibration mode)の電気機械結合係数 $k_{33}$ で表わされ、この数値が大きいほど変換効率が良いことを意味する。また、図3に示すような、板状体の圧電単結晶素子としたときは、その分極方向PDに直交する方向1(横方向振動モード(lateral vibration mode))の電気機械結合係数 $k_{31}$ が大きいほど変換効率が良い。なお、圧電単結晶素子は、前述の直方体や板状体のほか、棒状体、方形板や円板等の形状でもよく、それぞれの形状についても同様に、電気機械結合係数を求めることができる。

圧電単結晶素子については、例えば、特開平6-38963号公報には、亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛(PZN-PT)の固溶体単結晶からなる圧電体素子を用いた超音波プローブ(ultrasonic wave probe)が開示されている。このような単結晶圧電体素子は、分極方向の電気機械結合係数( $k_{33}$ )が80~85%と大きいため感度の良いプローブが得られると述べられている。

しかし、亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛(PZN-PT)からなる圧電単結晶のインゴット(ingot)及びウエーハ(wafer)(基板)は、従来の圧電素子材料であるジルコンチタン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)に比較して高価である。亜鉛ニオブ酸鉛(PZN)の代わりにマグネシウムニオブ酸鉛(PMN)を用いたマグネシウムニオブ酸鉛-チタン酸鉛(PMN-PT)からなる圧電単結晶や、その他の類似組成をもつ圧電単結晶の場合も同様に高価である。

かかる圧電単結晶のインゴット及びウエーハが高価になる要因としては、以下の3点が考えられる。

第1の要因は、単結晶育成時における酸化鉛(PbO)の蒸発である。圧電単結晶の成分原料の粉末、仮焼成体または焼結体(sintered compact)を用いて、これらを融解し、一方向に凝固させる、いわゆる融液ブリッジマン法(Melt Bridgman Method)、あるいは、フラックス(flux)を用いた溶液中で溶解させた後、一方向に凝固させる、いわゆる溶液ブリッジマン法(Solution Bridgman Method)などにより単結晶を育成した場合、成分またはフラックスとして存在する酸化鉛(PbO)の蒸気圧が、単結晶育成温度においては高いため、酸化鉛が激しく蒸発する結果、その後の凝固過程で、所望の組成比からずれた圧電特性の低いパイロクロア相(pyrochlore phase)が析出したり、該パイロクロア相の上部に析出する結晶方位の揃わない多数の小結晶の析出して、結晶収率やウエーハ(wafer)収率が著しく低下する。なお、ここでいう「結晶収率」とは、投入した原料質量に対するパイロクロア相や熱クラックの無い健全な単結晶部分の質量の百分率(%)を意味する。また、「ウエーハ収率」とは、得られた単結晶部分を、ワイヤーソー(wire saw)などの切断用具で所望の方位に、所望の厚さで切断して得られたウエーハの総枚数に対する、パイロクロア相や熱クラックの無い健全なウエーハの枚数の百分率(%)を意味する。

第2の理由は、単結晶育成時のクラック発生である。前記単結晶を融液ブリッジマン法又は溶液ブリッジマン法などにより育成した場合、単結晶育成中及び育成後の常温までの冷却過程において、るつぼ(crucible)中の結晶の成長方向に発生する温度差、及びるつぼ内壁に接

触する単結晶外表面と単結晶の中心部との間に発生する温度差に起因する熱歪により、該育成工程及び該冷却工程中に単結晶の割れ（熱クラック）が発生しやすくなり、結晶収率やウエーハ収率が著しく低下する。なお、このクラックは、結晶性の良い単結晶ほど多く発生する傾向がある。

第3の理由は、圧電単結晶素子加工時のチッピング(chipping)の発生である。単結晶を融液ブリッジマン法又は溶液ブリッジマン法などにより育成した場合、得られた圧電単結晶のインゴットからウエーハを切出し、所望の圧電素子形状の単結晶板(single crystal plate)を切り出す際に、単結晶板の切断面の端面周辺の部位に細かな割れ（チッピング）が発生し、圧電単結晶素子の単結晶板収率が著しく低下する。なお、ここでいう「単結晶板収率」とは、得られたウエーハを、ダイシングソー(dicing saw)などの切断用具で所望の寸法に、切断して得られた単結晶板の総枚数に対する、チッピングの無い健全な単結晶板の枚数の百分率(%)を意味する。

このように、該圧電単結晶の成分原料の粉末、仮焼成体又は焼結体を用いて該圧電単結晶を育成し、圧電単結晶板及び圧電単結晶素子を作製した場合、圧電単結晶素子の結晶収率、ウエーハ収率や単結晶板収率の低下は避けられず、製品コストが高騰する結果、応用分野が制限されるなどの弊害があった。

## 発明の開示

本発明の目的は、マグネシウムニオブ酸鉛－チタン酸鉛（PMN－PT）単結晶、または、亜鉛ニオブ酸鉛－チタン酸鉛（PZN－PT または PZNT）単結晶に、特定の添加物を加えることによって、電気機械結合係数（ $k_{31}$ 、 $k_{33}$ ）および圧電歪定数（ $d_{31}$ 、 $d_{33}$ ）等の圧電特性に優れた安価な圧電単結晶素子の製造に用いるのに適した圧電単結晶、それを用いた圧電単結晶素子および圧電単結晶素子の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記圧電単結晶素子の複数個で形成した 1－3 コンポジット圧電素子を提供することにある。

本発明の圧電単結晶は、マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  または亜鉛ニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ ：35～98mol%、およびチタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$ ：0.1～65mol%、インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]$ ：0.05～30mol%を含有する組成物であり、その組成物の内の、鉛の 0.05～10mol%がカルシウムと置換されている複合ペロブスカイト構造の圧電単結晶である。

また、本発明は、上記組成に、さらに Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる少なくとも 1 つの元素が合計で 5 mol% 以下含まれている圧電単結晶である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向とし、それにほぼ直交する  $[100]$  方向と  $[010]$  方向を含む面である  $(001)$  面を垂直に裁断する面を端面とする横方向振動モードの電気機械結合係数（ $k_{31}$ ）を利用する圧電単結晶素子であって、

その端面の法線方向が  $[100]$  方向または  $[010]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、 $0^\circ \pm 15^\circ$  以内（言い換えると、 $[100]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内、または、 $[010]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内）あるいは、 $45^\circ \pm 5^\circ$  以内（言い換えると、 $[110]$  軸  $\pm 5^\circ$  の立体角以内）である圧電単結晶素子である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(001)$  面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子であって、分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径を  $a$  とし、分極方向に平行な方向の素子長さを  $b$  とするとき、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$  の関係式を満足する圧電単結晶素子である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶のインゴットの  $[110]$  方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(110)$  面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子であって、分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径を  $a$  とし、分極方向に平行な方向の素子長さを  $b$  とするとき、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$  の関係式を満足する圧電単結晶素子である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶素子の複数個を、分極方向に直交する素子端面が同一平面内に位置するように配列することによって形成してなる 1-3 コンポジット圧電素子である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程と、この単結晶素子材料の分極

すべき方向に、 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で  $350\sim 1500\text{V/mm}$ の直流電界を印加するか、または該単結晶素子材料のキュリー温度 ( $T_c$ ) より高い温度で  $350\sim 1500\text{V/mm}$ の直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって単結晶素子材料を分極する工程と、を有する上記の圧電単結晶素子の製造方法である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶のインゴットの分極すべき方向に、 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で  $350\sim 1500\text{V/mm}$ の直流電界を印加するか、または該単結晶素子材料のキュリー温度 ( $T_c$ ) より高い温度で  $350\sim 1500\text{V/mm}$ の直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって上記の圧電単結晶のインゴットを分極する工程と、上記の圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程を有する上記の圧電単結晶素子の製造方法である。

また、本発明は、上記の圧電単結晶素子の製造方法で得られた前記圧電単結晶素子の複数個を、分極方向に直交する素子端面が同一平面内に位置するように配列する1-3コンポジット圧電素子の製造方法である。

#### 図面の簡単な説明

図1: 1-3コンポジット圧電素子の一例

図2: 縦方向振動モードの電気機械結合係数 $k_{33}$ を利用する圧電単結晶素子の方位と形状を示す一例である。

図3: 分極方向3(または、PD)にほぼ直交する方向1(横方向振動モード)の電

電気機械結合係数 $k_{31}$ を利用する圧電単結晶素子の方位と形状を示す一例である。

図4: 分極方向3(または、PD)にほぼ直交する方向1(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ を利用する圧電単結晶素子の端面の形状を示す図である。

図5: ペロブスカイト結晶構造( $\text{RMO}_3$ )の模式的斜視図である。

図6: 本発明の圧電単結晶素子A, BおよびCの形状と位置関係を示す図である。

図7A: 分極方向 $[001]$ , PD にほぼ直交する方向 $[100]$ (横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ を利用する圧電単結晶素子の好適な端面Tの法線方向1を示す図である。

図7B: 分極方向 $[001]$ , PD にほぼ直交する方向 $[010]$ (横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ を利用する圧電単結晶素子の好適な端面Tの法線方向1を示す図である。

図7C: 分極方向 $[001]$ , PD にほぼ直交する方向 $[110]$ (横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ を利用する圧電単結晶素子の好適な端面Tの法線方向1を示す図である。

図8: PMN-PT(PZNT)の相図(phase diagram)である。

図9: PZN-PT(PZNT)の相図(phase diagram)である。

図10: バイポーラ三角波パルスの波形図である。

(符号の説明)



A:横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する板状体の圧電単結晶素子

B、C:分極方向(縦方向振動モード)の電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する直方体の圧電単結晶素子

T: 切り出した単結晶素子材料の端面

a:単結晶素子の横方向寸法

c:単結晶素子の端面の(奥行き(方向 2))寸法

b:単結晶素子の縦方向(厚み方向)寸法

c': 単結晶素子の凸状の端面

c'': 単結晶素子の凹状の端面

V:直流電圧

1:横方向振動モードの  $K_{31}$  を利用する素子端面 T の法線方向(横振動方向)

2:素子端面 T の奥行き方向

PD または 3:分極方向(縦振動方向)

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、該高価格の圧電単結晶素子を妥当な価格にして多方面に亘る応用に供するために該要因による歩留まり低下を抑制しつつ、圧電単結晶素子の優れた圧電特性を維持する方法を鋭意研究した。その結果、該圧電単結晶に、特定の添加物、より具体的にはインジウムニオブ酸鉛とカルシウムの双方を添加物として加えて組成の適正化を図った圧電単結晶を用いることによって達成できることを見出した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の圧電単結晶の組成は、マグネシウムニオブ酸鉛または亜鉛ニオブ酸鉛：35～98mol%およびチタン酸鉛：0.1～64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]$ ：0.1～30mol%を含有する組成物であって、この組成物中の鉛の0.05～10mol%がカルシウムと置換されていることを特徴とする。

この組成物でマグネシウムニオブ酸鉛の組成の範囲または亜鉛ニオブ酸鉛およびチタン酸鉛の組成の範囲、インジウムニオブ酸鉛の組成の範囲と上記組成物中の鉛がカルシウムと置換されている限定理由は下記のとおりである。

(1) マグネシウムニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) または、亜鉛ニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN)：35～98mol%：

マグネシウムニオブ酸鉛または、亜鉛ニオブ酸鉛は、本発明の主要組成である。その含有量が、35mol%未満では、育成された単結晶素子が所望の圧電特性(例えば、k値、d値)を示さない。その含有量が、98mol%を超えると、実用に適した大きさの単結晶を育成できない。

なお、マグネシウムニオブ酸鉛の好適範囲は、50～98mol%であり、また、亜鉛ニオブ酸鉛の好適範囲は、80～98mol%である。

なお、マグネシウムニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  中の Mg と Nb の比率 Mg/Nb のモル比は、0.5となっているが、これに限るものではなく、Mg/Nb のモル比は、0.45～0.54の範囲であれば、本発明の範囲である。このため、マグ

ネシウムニオブ酸鉛を  $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  という表現にしても良い。同様に、亜鉛ニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  中の Zn と Nb の比率 Zn/Nb のモル比は、0.5 となっているが、これに限るものではなく、Zn/Nb のモル比は、0.45～0.54 の範囲であれば、本発明の範囲である。このため、亜鉛ニオブ酸鉛を  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$  という表現にしても良い。

なお、マグネシウムニオブ酸鉛または亜鉛ニオブ酸鉛：35～98mol% およびチタン酸鉛：0.1～64.9mol% を含有する組成物としては、公知の組成物、例えば、マグネシウムニオブ酸鉛・チタン酸鉛（代表例： $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68} [\text{PbTiO}_3]_{0.32}$  (PMN68-PT32)) や、亜鉛ニオブ酸鉛・チタン酸鉛（代表例： $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.91} [\text{PbTiO}_3]_{0.09}$  (PZN91-PT9)) がよく知られている。

(2) インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]$ ：0.05mol%～30mol%：

インジウムニオブ酸鉛中のインジウム (In) のイオン半径は、マグネシウム (Mg) や亜鉛 (Zn) よりは大きいがニオブ (Nb) より小さいイオン半径を有するため、ペロブスカイト構造の単位格子の体心位置に配置されるニオブ (Nb) とマグネシウム (Mg) または亜鉛 (Zn) とのイオン半径の差に起因する格子歪が緩和され、単結晶育成時のクラック発生や圧電素子加工時のチップング発生が生じにくくする作用を有する。このため本発明では、上記作用を発揮させるため、インジウムニオブ酸鉛は 0.05mol% 以上添加することが必要であるが、30mol% を超える添加は、単結晶を育成時の原料の融点が上昇し、製造に当たり工程管理が難しくなるため好ましくない。

なお、インジウムニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  中の In と Nb の比率 In/Nb のモル比は、1となっているが、これに限るものではなく、In/Nb のモル比は、0.95～1.04の範囲であれば、本発明の範囲である。このため、インジウムニオブ酸鉛を  $\text{Pb}(\text{In}, \text{Nb})\text{O}_3$  という表現にしても良い。

(3) チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$ (lead titanate) (PT) : 0.1～64.9mol% :

上述で規定したマグネシウムニオブ酸鉛または、亜鉛ニオブ酸鉛 : 35～98mol% : およびインジウムニオブ酸鉛 : 0.05～30mol% の残部がチタン酸鉛となるので、そのチタン酸鉛の上限値は、64.9mol% である。なお、チタン酸鉛が、0.1mol% 未満では、育成された単結晶素子が所望の圧電特性(k値、d値)を示さないので、0.1mol% 以上を含有させる。

(4) 結晶格子中の鉛の 0.05～10mol% がカルシウムと置換 :

単結晶インゴットの組成物中 (結晶格子中) の鉛の 0.05～10mol% をカルシウムと置換させるためには、単結晶を育成中のカルシウムの蒸発量を考慮して、カルシウムを添加する必要がある。カルシウムを添加する方法は、特に規定されない。例えば、カルシウム置換マグネシウムニオブ酸鉛やカルシウム置換亜鉛ニオブ酸鉛あるいは、カルシウム置換チタン酸鉛を使用しても良い。あるいは、酸化カルシウムや炭酸カルシウムを原料に添加する方法でも良い。原料中に酸化カルシウムを添加した場合は、単結晶を育成中に、酸化カルシウム中のカルシウム (Ca) は、3種の鉛系ペロブスカイト構造化合物 (マグネシウムニオブ酸鉛または亜鉛ニオブ酸鉛およびチタン酸鉛、インジウムニオブ酸鉛) の固溶体からなる結晶格子の鉛 (Pb) サイト (図5の R イオン) の一部に置換

型原子として配置され、高温での酸化鉛の蒸発を抑止する作用がある。この Ca の作用によって、パイロクロア相の生成が抑制できる結果、所望の複合ペロブスカイト相の単結晶の生成を容易にする。本発明では、上記 Ca の作用を発揮させるため、カルシウムは 0.05mol% 以上置換することが必要であるが、10mol% を超える置換は、単結晶の育成が困難となる。このため、結晶格子中の鉛の 0.05mol% ~ 10mol% がカルシウムと置換されているのが、好ましい。さらに、結晶格子中の鉛の 0.05mol% ~ 5mol% がカルシウムと置換されているのが、好ましい。

(5) Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる 1 種以上の元素を合計で 5 mol% 以下：

比誘電率  $\epsilon_r$  (Relative Dielectric Constant) や機械的品質係数  $Q_m$  (mechanical quality factor) を大きくする等の必要がある場合には、さらに Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる 1 種以上の元素を合計で 5 mol% 以下添加してもよい。合計で 5 mol% を超える添加は、単結晶を得るのが難しく、多結晶となるおそれがあるからである。

これらの元素を添加する効果は、たとえば Mn、Cr を添加することで機械的品質係数  $Q_m$  の向上や経時劣化の抑制を図ることができる。この効果を得るためには、Mn、Cr の内から選ばれる 1 または 2 以上の元素を合計で、0.05mol% 以上の添加が好ましい。また Sb、La、W、Ta の添加により比誘電率が向上する。この効果を得るためには、Sb、La、W、Ta の内から選ばれる 1 または 2 以上の元素を合計で、0.05mol% 以上の添加が好ましい。また Al、Li は、単結晶の成長時の安定化に寄与する。その効

果を得るためには、Al、Li の一種以上を合計で 0.05mol%以上の添加が好ましい。

#### (6) その他不純物

また、Fe、Pt、Au、Pd、Rh などの不純物は、圧電単結晶の製造過程で、原料やルツボ等から混入する可能性があるが、これらの不純物は単結晶の生成を妨げるので、合計で 0.5mol%以下に抑えておくことが望ましい。

#### (7) 圧電単結晶の結晶構造(複合ペロブスカイト構造):

本発明が対象とする結晶構造は、固溶体単結晶の単位格子が図5に模式的に示したように、Pbイオンが、単位格子の角に位置し、酸素イオンが、単位格子の面心に位置し、Mイオンが単位格子の体心に位置するようなペロブスカイト構造( $\text{RMO}_3$ )であり、さらに、図5の体心位置にあるMイオンが、一種類の元素イオンでなく、2つ以上の複数の元素イオン(具体的には、Mg, Nb, Zn, Ti, In)のいずれかからなる複合ペロブスカイト構造であることが、必要である。

さらに単位格子の体心位置または、格子間位置に Mn, Cr, Sb, W, Al, La, Li, Ta のいずれか 1 種以上を配置した構造も本発明の範囲である。

しかし、育成後の単結晶インゴットから切り出された単結晶板のままでは、分極方向 PD 及びこれと直交する方向において、同一方向の電気双極子(electric dipole)の集合からなるドメイン内の電気双極子の向きがドメイン毎に種々の方向を向いているため、圧電性を示さず、未分極の状態にある。

通常用いられる一般的な分極条件である分極処理温度と印加電界を選

択し、分極方向 PD に電界を印加して分極することにより、初めてドメイン毎に種々の方向を向く多くのドメイン内の電気双極子の向きを分極方向 PD (一方方向) に揃えることができる。このことにより、分極方向 PD の電気機械結合係数  $k_{33}$  は例えば、亜鉛ニオブ酸鉛－チタン酸鉛 (PZN-PT) または、マグネシウムニオブ酸鉛  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ －チタン酸鉛  $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) の場合に、80%以上の大きな値を示すようになる。

しかし、横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子の場合に問題となる分極方向 PD と直交する方向におけるドメインの配列は、上記の分極処理では、適切に制御できない。本来、切り出された素子材料の分極方向 PD と直交する面内の素子の切出し方向の適切な選択と、分極方向 PD での分極条件、即ち、分極処理温度と印加電界の適切な範囲内でのみ制御することが可能である。

以下、本発明の圧電単結晶素子の限定理由について、説明する。

#### (8) 単結晶素子の形状:

本発明が対象とする「圧電単結晶素子」の形状は、その用途に応じて、下記の2種類に分けられる。

(a) 分極方向 PD の方向 (縦方向振動モード) の電気機械結合係数  $k_{33}$  を利用する場合:

圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向 PD とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(001)$  面を端面 T とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子を作製する場合には、図6の圧電単結晶素子 B または、C や図2に示すような直

方体や棒状体あるいは、板状体が、その効果を最も大きく発揮するので、望ましい。特に、望ましい素子の形状は、分極方向 PD に直交する素子端面 T の最小辺の長さ又は直径を  $a$  とし、分極方向 PD に平行な方向の素子長さを  $b$  とするとき、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$ 、より好適には  $b/a \geq 3.0$  の関係式を満足することが好ましい。 $b/a < 2.5$  の場合には、素子長さ  $b$  が他の長さ ( $a$  または、 $c$ ) と近くなり、固有振動数が接近するため、縦方向の振動だけを有効に取り出すことができなくなるおそれがあるからである。

また、上記の圧電単結晶を用いて、そのインゴットの  $[110]$  方向を分極方向 PD とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(110)$  面を端面 T とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子を作製する場合も上述と同様な理由から、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$  の関係式を満足することが好ましい。

(b)分極方向 PD に直交する方向 1 (横方向振動モード) の電気機械結合係数  $k_{31}$  を利用する場合:

$[001]$  方向を分極方向 PD とし、それにほぼ垂直な方向  $[100]$  の振動モード、即ち、 $(100)$  面を端面 T とする横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子を作製する場合には、図 6 の圧電単結晶素子 A や図 3 に示すような板状体が、その効果を最も大きく発揮するので、望ましい。特に、望ましい素子の形状は、細長比 (アスペクト比:  $a/c$ ) が 2.5 以上の板状体 ( $a/c > 2.5$ ,  $a \gg b$ ,  $c \gg b$ )、さらに望ましくは、細長比 (アスペクト比:  $a/c$ ) が 3 以上の板状体である。



なお、本発明の板状体の両端部（短辺  $c$ ）の形状は、用途に応じて、図4に示すように凸状に湾曲  $c'$ （点線）あるいは、凹状に湾曲  $c''$ （一点鎖線）していても良い。また、 $a=c$  の方形板であっても良い。なお、本発明で言う素子端面は、図4の長辺  $a$  に直角な短辺  $c$  を言う。従って、素子端面 ( $c$ ) の法線方向1は、素子の長辺  $a$  に平行である。

(9) 分極方向 PD に直交する方向1（横方向振動モード）の電気機械結合係数  $k_{31}$  を利用する圧電素子端面 T の法線方向1が、 $[1\ 0\ 0]$  方向または  $[0\ 1\ 0]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、 $0^\circ \pm 15^\circ$  以内（言い換えると、 $[1\ 0\ 0]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内、または、 $[0\ 1\ 0]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内）、あるいは、 $45^\circ \pm 5^\circ$  以内（言い換えると、 $[1\ 1\ 0]$  軸  $\pm 5^\circ$  の立体角以内）：

$[0\ 0\ 1]$  方向を分極方向 PD とし、それにほぼ直交する  $[1\ 0\ 0]$  方向または、 $[0\ 1\ 0]$  方向を含む面である  $(0\ 0\ 1)$  面を垂直に裁断する面を素子端面 T の法線方向1とする横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子を作製する場合には、圧電単結晶素子の端面 T の法線方向1が、 $[1\ 0\ 0]$  方向または  $[0\ 1\ 0]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、図6の圧電単結晶素子 A や図7 A と図7 B に示すように  $0^\circ \pm 15^\circ$  以内の円錐状の立体角以内（言い換えると  $[1\ 0\ 0]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内、または  $[0\ 1\ 0]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内）または図7 C に示すように  $45^\circ \pm 5^\circ$  以内の円錐状の立体角以内（言い換えると  $[1\ 1\ 0]$  軸  $\pm 5^\circ$  の立体角以内）であることが好ましい。ここで、これらの圧電単結晶素子の最も広い面の法線方向  $n$  は、図7 A と図7 B

に示すように分極方向の  $[001]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、 $0^\circ \pm 15^\circ$  以内の円錐状の立体角以内（言い換えると  $[001]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内）、または、図 7 C に示すように  $0^\circ \pm 5^\circ$  の円錐状の立体角以内（言い換えると  $[001]$  軸  $\pm 5^\circ$  の立体角以内）となる。

このような角度範囲に横方向振動を利用する素子の端面 T の法線方向 1 が限られることの理由は、以下のように考えられる。即ち、圧電素子端面 T の法線方向 1 が、 $[100]$  方向または  $[010]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、該範囲以外の角度  $\theta$  の範囲である  $15^\circ < \theta < 40^\circ$  及び  $50^\circ < \theta < 75^\circ$  の範囲では、分極方向  $\langle 100 \rangle$  軸に直交する平面内にある  $\langle 100 \rangle$  方向と  $\langle 110 \rangle$  方向の間に  $\langle 310 \rangle$ ,  $\langle 210 \rangle$ ,  $\langle 320 \rangle$  等の低指数の結晶軸方位が存在し、それらの方向で、横振動モードが分散して生ずるため、横振動モードのインピーダンスカーブ (impedance curve) にスプリアス (spurious) (曲線の乱れ) が発生したり、横振動モードの周波数範囲 (より具体的には、共振周波数  $f_R$  と反共振周波数  $f_A$  の差) が挟まったりする。その結果、横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31}$  が低下するものと考えられる。

#### (10) 1-3 コンポジット圧電素子

本発明の 1-3 コンポジット圧電素子は、図 1 に示すように第 1 相を圧電単結晶とし、その周囲を第 2 相としてポリマー等の高分子材で囲まれた並列形複合体の形状をしているものを言う（文献：セラミックス工学ハンドブック、社団法人日本セラミックス協会編、1917～1925 ページ参照）。本発明では、縦方向振動モードの  $k_{33}$  を利用する圧電単結晶素子の複数個を用いて 1-3 コンポジット圧電素子を形成する場合には、分極方向に直交する素子端面 T が同一平面

内に位置するように配列することが好ましい。なお、1つの1-3コンポジット圧電素子を形成する場合に使用される圧電単結晶素子の数やその圧電単結晶素子の配列パターンは、用途に応じて定められる。

次に、本発明の圧電単結晶素子の好適な製造方法について、説明する。

本発明の圧電単結晶素子の製造方法は、単結晶のインゴットを製造する工程、その単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程と、この単結晶素子材料の分極方向に、所定の条件で電界を印加して単結晶素子材料を分極する主分極工程、あるいは、この主分極工程の前後で補助分極工程を有することを特徴とするものである。なお、単結晶素子の製造方法は、上記の処理に限るものではなく、例えば、結晶学的方位の決定を決定した後、単結晶インゴットに分極処理を施し、その単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す処理を行っても良い。

以下、各工程における本発明の製造方法の限定理由を説明する。

(1) 圧電単結晶インゴットの製造：

マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  または亜鉛ニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ ：35～98mol%、およびチタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$ ：0.1～64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]$ ：0.05～30mol% を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の0.05～10mol%がカルシウムと置換されている組成に、さらに、必要に応じて、Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる1種以上の元素を合計で5mol%以下を添加した単結晶のインゴットの製造方法は、上記の組成に調整された

粉状、仮焼結体あるいは、焼結体をフラックス中に溶解させた後、降温させて凝固させる方法か、融点以上に加熱して融解させた後、一方向に凝固させることにより単結晶を得る方法がある。前者の方法としては、溶液ブリッジマン法、または、TSSG法(Top Seeded Solution Growth)などがあり、後者としては、融解ブリッジマン法、CZ法(チョコラルスキー法)などがあるが、本発明では、特に規定しない。特に、亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛(PZN-PT)の場合は、溶液ブリッジマン法、または、TSSG法が好ましい。

(2) 圧電単結晶インゴットの結晶学的方位の決定:

本発明では、特に圧電単結晶インゴットの結晶学的方位の決定方法を規定しない。例えば、単結晶インゴットの[001]方向を分極方向 PD とする場合は、単結晶インゴットの[001]軸方位をラウエ法(Laue method)によって概ね決定し、同時に[001]軸方位とほぼ直交する[010]軸方位及び[100]軸方位又は、必要に応じて[110]、[101]、[011]軸方位などの結晶学的方位を概ね決定する。

さらに、[001]軸、[010]軸及び[100]軸等のいずれかの結晶軸に直交する結晶学的面{100}面を研磨し、エックス線方位測定機(X-ray direction finder)などを用いて正確な方位を決定し、上記の研磨面のズレを修正する。

(3) 粗切断(適当な厚さのウエハーへの切断):

本発明では、特に粗切断方法を規定しないが、例えば、単結晶インゴットの[001]方向を分極方向PDとする場合は、上記の単結晶インゴットの研磨面{100}面に平行又は直交して単結晶インゴットをワイヤーソー(wire saw)又は内周刃切断機(inner diamond saw)などの切断機を用いて切断し、適切な厚さの

板材(ウエハー(wafer))を得る。尚、切断後に、必要に応じてエッチング液を用いて化学エッチングする工程を含むこともできる。

(4) 研磨(所定の厚さのウエハーへの研磨):

上記のウエハーをラッピング機(lapping machine)、ポリッシング機(polishing machine)などの研削機又は研磨機(grinding machine)によって研削又は研磨し、所望の厚さのウエハーを得る。尚、研削、研磨後に、必要に応じてエッチング液を用いて化学エッチングする工程を含むこともできる。

(5) 単結晶板(単結晶素子)の製作:

本発明では、特に単結晶板の製作方法を規定しない。分極方向や縦方向振動モードあるいは、横方向振動モードに応じて、単結晶板の切出し方向は異なる。以下、本発明の3つの単結晶素子について、それぞれの切出し方法の一例を示す。

(a) 横方向振動モードの電気機械結合係数( $k_{31}$ )を利用する場合:

図7A、図7Bおよび図7Cに示すように、 $[001]$ 方向を分極方向PDとし、それにほぼ直交する $[100]$ 方向と $[010]$ 方向を含む面である $(001)$ 面を垂直に裁断する面を端面Tとする圧電単結晶素子の場合、その端面Tの法線方向1が $[100]$ 方向または $[010]$ 方向を $0^\circ$ としたときに、 $0^\circ \pm 15^\circ$ の円錐状の立体角内(言い換えると $[100]$ 軸 $\pm 15^\circ$ の立体角内、または $[010]$ 軸 $\pm 15^\circ$ の立体角内)あるいは、 $45^\circ \pm 5^\circ$ の円錐状の立体角内(言い換えると $[110]$ 軸 $\pm 5^\circ$ の立体角内)になるように、このウエハーから所定形状の単結晶板を、ダイシングソー(dicing saw)やカッティングソー(cutting saw)

などの精密切断機を用いて切り出して作製する。

(b)  $[001]$  方向を分極方向 PD とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(001)$  面を端面 T とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子の場合：

図 6 の圧電単結晶素子 B に示すように、 $(001)$  面が端面 T となるように、 $[001]$  方向が、素子の長手方向になるように上述の精密切断機を用いて切り出して作製する。

(c)  $[110]$  方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(110)$  面を端面 T とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子の場合：

図 6 の圧電単結晶素子 C に示すように、 $(110)$  面が端面 T となるように、 $[110]$  方向が、素子の長手方向になるように上述の精密切断機を用いて切り出して作製する。

(6) 面取り：

図 2 や図 6 の圧電単結晶素子 B または C に示すように、縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子が直方体の場合は、分極中に直方体の長手方向の 4 つの稜  $b$  にチップングが発生するのを防止するために、これらの稜  $b$  を面取りしても良い。

(7) 電極の作成：

主分極処理あるいは、さらに、補助分極処理で、印加電界を掛けるために必要な電極を事前に作成する必要がある。

主分極処理前に、作製した単結晶素子材料の主分極方向に垂直な対向

する端面に、スパッタ法で Cr-Au 被膜 (1層目にCr層:厚み約50Å、2層目にAu層:厚み約100~200Å)を形成するか、プラズマ蒸着で、金被膜を形成するか、あるいは、スクリーン印刷で銀被膜を形成した後、焼成して電極を作製する。

また、補助分極処理前では、補助分極方向に垂直な対向する2つの面に、上記と同じ方法で、電極を形成する。

なお、補助分極処理後に主分極処理する場合、あるいは、主分極処理後に補助極処理する場合には、最初に分極処理に使用した電極が残っていると、後の分極処理を不安定にするので、適当な化学エッチング液および酸で完全に電極を除去しておく必要がある。

#### (8) 主分極処理工程:

育成後の単結晶インゴットから切り出された単結晶のままでは、分極方向 PD 及びこれと直交する方向において、同一方向の電気双極子の集合からなるドメイン内の電気双極子の向きがドメイン毎に種々の方向を向いている。通常用いられる一般的な分極条件である分極処理温度と印加電界を選択し、分極方向 PD に電界を印加して分極することにより、初めてドメイン毎に種々の方向を向いた電気双極子の向きを分極方向 PD (一方向) に揃えることができる。このことにより、分極方向 PD の電気機械結合係数  $k_{33}$  は例えば、亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛 (PZN-PT) または、マグネシウムニオブ酸鉛-チタン酸鉛 (PMN-PT) の場合に、80%以上の大きな値を示すようになる。

しかし、横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子の場合に問題となる分極方向 PD と直交する方向におけるドメ

インの配列は、上記の分極処理では、適切に制御できない。本来、切り出された素子材料の分極方向 PD と直交する面内の素子の切出し方向の適切な選択と、分極方向 PD での分極条件、即ち、分極処理温度と印加電界の適切な範囲内でのみ制御することが可能である。

本発明の主分極工程は、切り出した単結晶素子材料の分極方向 PD に、 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で  $350\sim 1500\text{V/mm}$  の直流電界を印加する。すなわち、上記の好適な温度範囲の下限値の  $20^{\circ}\text{C}$  未満の場合や印加電界範囲の下限值  $350\text{V/mm}$  未満の場合には、分極が不十分である。上記の好適な温度範囲の上限値  $200^{\circ}\text{C}$  を超える場合や印加電界範囲の上限値  $1500\text{V/mm}$  を超えた場合には、過分極(オーバーポール(over pole))が起こり、圧電特性を劣化させる。また、過度の電界により、結晶中の歪が増大し、破断が生じる可能性がある。

なお、分極時間は、上記の好適範囲内で選ばれた分極処理温度と印加電界に応じて、調整することが好ましい。分極時間は、最大でも180分である。

あるいは、主分極工程は、切り出した単結晶素子材料の分極方向3に、該単結晶素子材料のキュリー温度(Curie temperature)( $T_c$ )より高い温度、好適には、 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で  $350\sim 1500\text{V/mm}$  の直流電界を印加したまま室温まで冷却する(電界冷却(electric field cooling))のが、より好適である。キュリー温度 ( $T_c$ )より高い温度にすることで、電気双極子の存在を一旦、無くし、その後、キュリー温度以下に冷却することで、電気双極子の向きが、よりきれいに揃う。キュリー温度より低い温度の場合には、一部に、電気双極子が残るために、分極が不十分になる。また、上記の好適な印加電界範囲の下限值



350V/mm未満の場合には、分極が不十分である。上記の好適な印加電界範囲の上限値 500V/mm を超えた場合には、過分極(オーバーポール(over pole))が起こり、圧電特性を劣化させる。また、過度の電界により、結晶中の歪が増大し、破断が生じる。なお、冷却速度は、冷却中に素子にクラックが生じない冷却速度が望ましい。

なお、キュリー温度は、例えば、図8と図9中の $T_c$ 線で表せる。 $T_c$ 線以上の温度になると電気双極子がそれぞれ無秩序な方向を向いて整列しなくなり、圧電性または、強誘電性を示さなくなる転移温度である。これは、組成や物質の構造により決まっている。

なお、上述したように、単結晶素子の分極処理方法は、上記の処理に限るものではなく、例えば、結晶学的方位を決定した後、単結晶インゴットに分極処理を施し、その単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す処理を行っても良い。

#### (9) 補助分極処理工程:

上述した主分極工程は、圧電単結晶素子の主たる分極を行う工程であるが、該主分極工程の実施前あるいは実施後に、上記の分極方向 PD と直交する方向の強誘電体ドメイン(ferroelectric domain)の整列状態を補助分極処理により制御する製造方法も有効である。

上記の分極方向 PD と直交する方向に印加する電界の種類としては、直流電界(direct current electric field)、パルス電界(pulse electric field)、交流電界(alternating current electric field)、またこれらの定常電界(steady state)のほか、減衰電界(attenuation electric field)などがあり、電界の強さや印加時

間、温度条件等は、個々の圧電単結晶素子の特性及び分極方向に直交する方向の電気機械結合係数 $k_{31}$ の所望の値に応じて、実験等によって定めることができる。補助分極の効果を得るためには、補助分極処理温度は、25℃～相転移温度（例えば、図8に示す $T_{rt}$ 線や図9に示す $T_{rt}$ 線）以下、印加電界範囲は、350～1500V/mmが好ましい。なお、分極時間は、上記の好適範囲内で選ばれた分極処理温度と印加電界に応じて、調整することが、好ましいが、特に、10分～2時間が望ましい。

また、前記のパルス電界としては、直角波のほか、図10に示すような交流三角波などユニポーラ及びバイポーラパルスを用いることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によって、インジウムニオブ酸鉛やCa等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶に比較して、性能において遜色のない圧電単結晶素子を製造できた。さらに、インジウムニオブ酸鉛やCa等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶育成時のパイロクロア相の発現や、該単結晶の育成後の冷却時の熱クラック発生を抑制することにより、結晶収率やウエーハ収率の低下が改善された。且つ、得られたウエーハから単結晶板を切出す時のチップングの発生による単結晶板収率の低下も同様に改善された。この事により、インジウムニオブ酸鉛やCa等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶から製造される圧電単結晶素子に比較して十分安価に単結晶素子が製造できるようになったため、従来適応できなかった広い応用分野に適応できる圧電単結晶素子を供給でき

るようになった。

#### 実施例 1

マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  の鉛 (Pb) 65mol% の一部を、Ca で 1 mol% 置換したカルシウム置換マグネシウムニオブ酸  $[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  : 65mol%、チタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$  : 32mol% およびインジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]$  : 3 mol% の粉末を混合し、仮焼した後、成型して 50mm  $\phi$  の白金るつぼ中に収納し、縦型電気炉中で 1350℃ に加熱して融液とし、20℃ / 1 cm の温度勾配中でるつぼを 0.5 mm / h で降下させることによって一方向凝固 (融液ブリッジマン法) させることで、発明例である  $[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.65}[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]_{0.03}[\text{Pb}(\text{Ca})\text{TiO}_3]_{0.32}$  結晶 (PMN65 / PIN03 - PT32 (Ca1)) を育成した。

比較のため、マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$  : 68mol% とチタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$  : 32mol% とからなる固溶体の焼結体を 50mm  $\phi$  の白金るつぼ中に収納し、縦型電気炉中で 1330℃ に加熱して融液とし、20℃ / 1 cm の温度勾配中でるつぼを 0.5 mm / h の一定速度で降下させることによって一方向凝固 (融液ブリッジマン法) させることで、比較例であるマグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$  (PMN68 - PT32) 結晶についても育成した。これらの結晶育成を各 5 回行った。育成した結晶について、パイロクロア相および熱クラックの発生状況と、結晶収率およびウエーハ収率を調べた結果を表

1 に示す。

パイロクロア相の有無は、目視で単結晶インゴットとウエーハの色と透明度を確認した。パイロクロイア相は、ペロブスカイト相よりも透明度が高いので、明瞭に判別できる。また、熱クラックの有無は、ウエーハに光を透過させる方法、さらに必要に応じて染色浸透探傷剤をスプレーで吹き付け、現像することで目視で観察した。クラックが 2 ～ 3 本のものを少数とした。

表 1 から、発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶は、比較例である PMN68-PT32 単結晶に比較して、結晶収率及びウエーハ収率が格段に優れていることがわかる。

## 実施例 2

次に、実施例 1 で得た 2 種類のウエーハを、所望の方位を端面に持つ長方形板に加工した。ここでは、 $[001]$  方向をウエーハの最大面積をもつ面の法線方向とし、 $[100]$  方向及び  $[010]$  方向をそれぞれ端面の法線方向に持つ、長さ 13mm × 幅 4 mm × 厚み 0.36mm の単結晶板を、二種類の長方形板ごとに 50 枚ずつ、ダイシングソーにて切り出し加工を行なった。二種類のウエーハをダイシング加工した際の、チップングの発生の有無と、全体 (50 枚) 中に占めるチップングが発生した枚数の割合および単結晶板収率 (単結晶板収率 =  $100\% - \text{チップング発生比率}$ ) を表 2 に示す。なお、ダイシング加工は切削速度 0.2mm/s で行った。

なお、チップングの有無は、単結晶板の周辺を実体顕微鏡で観察し、

30  $\mu\text{m}$ 以上の欠けが1個以上あれば、有りと判定した。

表2から、発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶は、比較例であるPMN68-PT32 単結晶に比較して、ダイシング加工時のチップングの発生が顕著に抑制されていることがわかる。

### 実施例3

次に、実施例1で得た2種類のウェーハから、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子を作製するために図6の単結晶素子Aに示すように $[001]$ 方向に0.36mm、 $[010]$ 方向および $[100]$ 方向にそれぞれ4mmおよび13mmの寸法を持つ、13mm $\times$ 4mm $\times$ 0.36mmの単結晶素子材料をダイシングソーで切断して作製した。作製した単結晶素子材料の対向する(100)面である上下面に、スパッタ法でCr-Au被膜(1層目にCr層:厚み約50Å、2層目にAu層:厚み約100~200Å)を形成して金電極を作製し、この単結晶素子材料を、40℃のシリコンオイル浴中において700V/mmの直流電界を1時間印加することによって分極し、圧電特性評価用の試料を作製した。発明例であるPMN65/PIN03-PT32 (Ca1) から作製した圧電単結晶素子と、比較例であるPMN68-PT32 単結晶から作製した圧電単結晶素子の圧電特性である、横方向振動モードに関する電気機械結合係数( $k_{31}$ )及び圧電歪定数( $d_{31}$ )の測定結果を表3に示す。なお、参考のため、現在の圧電素子材料の主流であり、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )焼結体(PZT)で作製した圧電素子の圧電特性についても表3に併記した。なお、 $k_{31}$ と $d_{31}$ は、分極処理後の圧電単結晶素子について、インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライ

ザー(HP社製、装置番号:HP4194A)を用いて得られた $k_{31}$ モードのインピーダンスカーブと位相から既知の計算式(電子材料工業会標準規格:EMAS-6008,6100 参照)によって算出した。

表 3 から、発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶から作製した圧電単結晶素子は、横方向振動モードに関する電気機械結合係数( $k_{31}$ )及び圧電歪定数( $d_{31}$ )が、比較例である PMN68-PT32 単結晶から作製した圧電単結晶素子とは、ほぼ同等の値を維持していて、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )焼結体(PZT)で作製した圧電素子に比べて格段に優れていることがわかる。

#### 実施例 4

次に、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子の端面 T の法線方向 1 と結晶学的方位との関係を把握するため、図 6 の単結晶素子 A に示すように PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板及び PMN68-PT32 単結晶板の  $[001]$  方向を分極方向として、 $13\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.36\text{mm}$  の圧電単結晶素子の最大面積の面を  $[001]$  方向に直交する  $(001)$  面とし、横方向振動モードに利用する  $4\text{mm} \times 0.36\text{mm}$  の端面 T の法線方向 1 を、 $[100]$  方向を  $0^\circ$ 、 $[110]$  方向を  $45^\circ$  および  $[010]$  方向を  $90^\circ$  としたときの  $0^\circ$  から  $90^\circ$  の範囲で  $5^\circ$  毎変化させて、ダイシングソーを用いて切出した種々の単結晶素子材料を作成し、作製した単結晶素子材料の対向する(001)面である上下面に、実施例 3 と同様な方法で、金電極を作製し、この単結晶素子材料を、実施例 3 と同一の方法で、分極し

た。

分極処理後の圧電単結晶素子について、実施例3と同様の方法で、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を測定した。表4に測定結果を示す。ここで、前記端面Tの法線方向1を、 $[100]$ 方向に対して $0^\circ$ から $90^\circ$ の範囲を選択したことは、立方晶の対称性から $\{100\}$ 面内のすべての方向に関する情報を得るに必要十分な角度範囲であるためである。なお、参考のため、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子についての横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を表4に併記した。なお、PZTは焼結体であり、ここに示した圧電単結晶のように結晶方位に伴う異方性を持たないので、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) は、端面Tの法線方向1とは無関係で全結晶方位にわたって同じ値である。

表4から、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面Tの法線方向1の好適な方位は、 $[100]$ 方向を角度 $0^\circ$ とした時、端面Tの法線方向1が $0^\circ \sim 15^\circ$  (前述の対称性から $0^\circ \pm 15^\circ$ の範囲と同等で、 $[100]$ 方向と $\pm 15^\circ$ 以内の角度を成す範囲) 及び  $45 \pm 5^\circ$  (前述の対称性から $\pm 45 \pm 5^\circ$ の範囲と同等で、即ち $[110]$ 方向と $\pm 5^\circ$ 以内の角度をなす範囲) の範囲であることがわかる。また、 $[010]$ 方向を角度 $0^\circ$ とした場合も、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面Tの好適な法線方向1の方位は、端面Tの法線方向1が $0^\circ \sim 15^\circ$  (前述の対称性から $0^\circ \pm 15^\circ$ の範囲と同等で、 $[010]$ 方向と $\pm$

15° 以内の角度を成す範囲)及び  $45 \pm 5^\circ$  (前述の対称性から  $\pm 45 \pm 5^\circ$  の範囲と同等で、即ち  $[1\ 1\ 0]$  方向と  $\pm 5^\circ$  以内の角度をなす範囲)の範囲であることもまた併せて確認した。

また、上記実施例では、単結晶板の  $[0\ 0\ 1]$  方向を分極方向として、 $13\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.36\text{mm}$  の圧電単結晶素子の最大面積の面を  $[0\ 0\ 1]$  方向に直交する  $(0\ 0\ 1)$  面内について好適な方位を確認したが、図 7 A, 図 7 B および 図 7 C に示す立体角内の端面 T の法線方向 1 が  $0^\circ \pm 15^\circ$  及び  $45^\circ \pm 5^\circ$  の範囲においても、良好な  $k_{31}$  が得られることが確認された。

PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶及び PMN68-PT32 単結晶は、いずれもペロブスカイト構造であり、その  $(0\ 0\ 1)$  面内で、 $[1\ 0\ 0]$  方向と  $[0\ 1\ 0]$  方向の間に、 $[3\ 1\ 0]$ 、 $[2\ 1\ 0]$ 、 $[3\ 2\ 0]$  等の低指数の結晶軸を含んでいる。

PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶及び PMN68-PT32 単結晶を用いて作製した圧電単結晶素子はいずれも、前記好適角度範囲にすると、低指数の結晶軸の方向が圧電単結晶素子の横方向振動モードを利用する端面 T の法線方向 1 と十分に大きな角度差を持っているため、低指数結晶軸方向への分散が抑制される結果として、該端面 T の横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) が大きくできるものと考えられる。

一方、横方向振動モードを利用する圧電単結晶素子の端面の好適な方位が前記角度範囲外の場合だと、 $[3\ 1\ 0]$ 、 $[2\ 1\ 0]$ 、 $[3\ 2\ 0]$  等の低指数結晶軸の影響が大きくなり、横方向振動が該端面 T の法線方向 1



とこれらの低指数結晶軸方向とに分散されるため、該端面の横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) が小さくなって、横方向振動モード利用の圧電単結晶素子としては適さなくなるものと考えられる。

また、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶より作製した圧電単結晶素子は、横方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) が、PMN68-PT32 単結晶から作製した圧電単結晶素子とはほぼ同等で、ジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子に比べると格段に優れていることがわかった。

#### 実施例 5

次に、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板を用いて縦方向振動モード利用の圧電単結晶素子を作製するために図 6 の単結晶素子 B に示すように  $[001]$  方向に 10mm、 $[010]$  方向及び  $[100]$  方向ともに 4mm の長さを持つ、4mm×4mm×10mm の単結晶直方体をワイヤーソーで切断して作製した。この単結晶直方体の対向する(001)面である上下面に、実施例 3 と同様な方法で、金電極を作製し、この単結晶素子材料を、40℃のシリコンオイル浴中で  $[001]$  方向に 0.7kV/mm の直流電界を 1 時間印加することによって分極し、圧電特性評価用の試料を作製した。比較のため、PMN68-PT32 単結晶からも同様の試料を切り出し、同じ条件で分極した。

発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) から作製した圧電単結晶素子と、比較例である PMN68-PT32 単結晶から作製した圧電単結晶素子

の圧電特性である、縦方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) 及び圧電歪定数 ( $d_{33}$ ) の測定結果を表 5 に示す。なお、参考のため、現在の圧電素子材料の主流であり、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子の圧電特性についても表 5 に併記した。

なお、分極処理後の圧電単結晶素子  $k_{33}$  は、インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザー (HP 社製、装置番号: HP4194A) を用いて既知の計算式 (電子材料工業会標準規格: EMAS-6008, 6100 参照) によって算出した。また、圧電歪定数 ( $d_{33}$ ) は、中国製の  $d_{33}$  メーター (INSTITUTE of ACOUSTICS ACADEMIA SINICA 製: PIEZO  $d_{33}$  METER Model ZJ-30) を用いて、直接測定した。

表 5 から、発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶から作製した圧電単結晶素子は、縦方向振動モードに関する電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) 及び圧電歪定数 ( $d_{33}$ ) が、比較例である PMN68-PT32 単結晶から作製した圧電単結晶素子とは、ほぼ同等の値を維持していて、従来例であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子に比べて格段に優れていることがわかる。

#### 実施例 6

次に、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶板を用いて作製した縦方向振動モード利用の圧電単結晶素子を作製するために図 6 の圧電単結晶素子 B に示すように  $[001]$  方向に 20 mm、 $[010]$  方向及び  $[10$

0] 方向ともに 1 mm の長さを持つ 1 mm × 1 mm × 20 mm の PMN65/PIN03-PT32(Ca1) 単結晶直方体をワイヤーソーにて切断して作成した。この単結晶直方体の対向する(001)面である上下面に、実施例3と同様な方法で、金電極を作製し、この単結晶素子材料を、40℃の大気中において[001] 方向に 0.7kV/mm の直流電界を 1 時間印加することによって分極して圧電単結晶素子を得た。かかる圧電単結晶素子 400 個を用い、これらを治具中にて、図 1 に示すように各端面が同一平面内に位置するように平行に 1 mm 間隔で配列し、エポキシ樹脂にて間隙を充填して 20 個×20 個の 1-3 コンポジット圧電素子を作製した。

一方、PMN68-PT32 単結晶を同様に加工したが、クラックや、チップングが多く発生し、必要な 400 個の圧電単結晶素子が得られず、1-3 コンポジット圧電素子を作製することができなかった。

作製した PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶からなる 1-3 コンポジット圧電素子の圧電特性 ( $k_{33}$ 、 $d_{33}$ ) を実施例 5 と同様な方法で測定し、従来のジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した同等の 1-3 コンポジット圧電素子の圧電特性と比較した。

その結果を表 6 に示す。

その結果、圧電単結晶素子単体同士での比較と同様、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶から作製した 1-3 コンポジット圧電素子は、縦方向振動モードに関する比誘電率  $\epsilon_{33}^T$  および圧電歪定数 ( $d_h$ ) が、PZT から作製した 1-3 コンポジット圧電素子に比べて格段に優れていることが確かめられ、よって、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 単結晶は、PMN68

—PT32 単結晶では、歩留まり低下のため妥当な価格では作製できない 1—3 コンポジット圧電素子を安価で作製でき、しかも、電気機械結合係数及び圧電歪定数等の圧電特性が、現在の圧電素子材料の主流であるジルコン酸チタン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) 焼結体 (PZT) で作製した圧電素子に比べて、格段に優れていることがわかった。

なお、比誘電率  $\varepsilon_{33}^T$  は、分極処理後の圧電単結晶素子について、インピーダンス・アナライザー (YHP 社製、装置番号: YHP 4192A LF IMPEDANCE ANALYZER) を用いて得た。また、圧電歪定数 ( $d_h$ ) は、公知の所定の計算式 ( $d_h = d_{33} + 2 d_{31}$ ) により求めた。

#### 実施例 7

なお、上述した実施例 1～6 ではいずれも、 $[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.65} [\text{Pb}(\text{Ca})(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]_{0.03} [\text{Pb}(\text{Ca})\text{TiO}_3]_{0.32}$  結晶 (PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)) について説明してきたが、マグネシウムニオブ酸鉛 (PMN(Ca))、インジウムニオブ酸鉛 (PIN(Ca))、チタン酸鉛 (PT(Ca))、およびカルシウム (Ca) 添加量を種々変更した結晶の場合、およびマグネシウムニオブ酸鉛 (PMN(Ca)) の代わりに亜鉛ニオブ酸鉛 PZN(Ca) を用いた結晶の場合などについても、パイロクロア相の状況、結晶収率、熱クラックの有無、ウェーハ収率について実施例 1 と同様に確認した。その結果を表 7 に示す。いずれの場合も結晶収率、ウェーハ収率が高く、生産性が高いことがわかった。また、これらの結晶を用いた圧電素子についても [PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)] と同様な特性を有することを確認し

た。

#### 実施例 8

次に、 $[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.65}[\text{Pb}(\text{Ca})(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]_{0.03}[\text{Pb}(\text{Ca})\text{TiO}_3]_{0.32}$  結晶 (PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)) の固溶体に、Mn, Cr, Sb, W, Al, La, Li 及び Ta からなる群から選ばれた1又は複数の元素を 0.5mol ppm～5mol%をさらに添加した組成 についても、実施例 3と同様の製造方法で素子を作成し、PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) と同様の試験条件で電気機械結合係数  $k_{31}$  を調べたところ、表 8に示すように、いずれも比較例の PMN68-PT32 と同等の高い電気機械結合係数  $k_{31}$  が得られた。特に、Mn や Cr を添加した場合には、機械的品質係数  $Q_m$  は、65.0 から 120.0～150.0 と格段に向上し、Sb、W, La, Ta の添加により比誘電率  $\epsilon_r$  が、3500 から 4300～4700 と大幅に向上した。なお、機械的品質係数  $Q_m$  は、インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザー (HP社製、装置番号:HP4194A) を用いて既知の計算式 (電子材料工業会標準規格:EMAS-6008,6100 参照) によって算出した。また、比誘電率  $\epsilon_r$  は、電子材料工業会標準規格 (:EMAS-6008,6100 参照) に準拠して、インピーダンス・アナライザー (HP社製、装置番号:HP4192A) を用いて、求めた。

#### 実施例 9

次に、圧電単結晶素子を製造する好適な分極処理方法について実施例 9を用いて説明する。種々の主分極処理条件で製造した実施例 3で得られた

横方向振動モードの電気機械結合係数 $k_{31}$ の圧電単結晶素子を測定した結果を表9に示す。なお、主分極処理条件以外の圧電単結晶素子の製造方法や素子寸法および、試験条件は、実施例3と同様に行った。

実施例3と同様の方法で製造された発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例である PMN68-PT32 素子について、横方向モード利用に好適な圧電単結晶素子の分極処理温度を15～250℃とし、印加電界を本発明範囲の700V/mm、分極時間は、分極処理温度に応じて、調整した。その結果を表9の No.1～5に示す。表9の No.1 に示すように、分極処理温度が20℃未満では、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は、発明例の PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例の PMN68-PT32 素子は、それぞれ、25%と20%であり、横方向振動モード用の素子の特性としては不十分であった。加えて、分極処理温度が15℃で、180分よりも短い印加時間においては、更に低い電気機械結合係数 $k_{31}$ しか得られなかった。これは、分極処理温度が20℃未満では、分極が不十分なためであると考えられる。一方、表9の No.5のように分極処理温度が200℃を超えると、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は、発明例の PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例の PMN68-PT32 素子は、それぞれ、32%と30%であった。加えて、この分極処理温度(250℃)で、印加時間が30分を超える場合では、印加中または印加終了直後に圧電単結晶素子中にクラックを発生する例が多く見られた。

これは、該条件下では過分極(オーバーポール(over pole))が起こり、圧電単結晶素子の圧電特性を劣化させたものと考えられる。また、圧電単結晶素

子にクラックが発生したことは、過度の電界により、結晶中の歪が増大し、破断を生じたものと考えられる。

実施例3と同様の方法で製造された横方向モード利用に好適な圧電単結晶素子の分極処理温度を本発明範囲の40℃とし、印加電界を300～1600V/mm、分極時間は、印加電界に応じて、調整した。その結果を表9のNo.6～10に示す。表9のNo.6に示すように印加電界が350V/mm未満では、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は、発明例のPMN65/PIN03-PT32(Ca1)素子と比較例のPMN68-PT32素子は、それぞれ30%、28%であり、横方向振動モード用の素子の特性としては不十分であった。加えて、印加電界が300V/mmで、180分よりも短い印加時間においては、発明例のPMN65/PIN03-PT32(Ca1)素子と比較例のPMN68-PT32素子共に、更に低い電気機械結合係数 $k_{31}$ しか得られなかった。これは、印加電界が350V/mm未満では、分極が不十分なためであると考えられる。一方、表9のNo.10のように印加電界が1500V/mmを超えると、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は発明例のPMN65/PIN03-PT32(Ca1)素子と比較例のPMN68-PT32素子は、それぞれ32%、30%であった。加えて、この印加電界(1600V/mm)で、印加時間が30分を超える場合では、印加中または印加終了直後に圧電単結晶素子中にクラックが発生する例が多く見られた。

これは、該条件下では過分極(オーバーポール(over pole))が起こり、圧電単結晶素子の圧電特性を劣化させたものと考えられる。また、圧電単結晶素子にクラックが発生したことは、過度の電界により、結晶中の歪が増大し、破断

を生じたものと考えられる。

さらに、発明例の PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例の PMN68-PT32 素子の横方向振動モード利用に好適な結晶を、図8に示すキュリー温度 $T_c$ 以上の 200℃(本発明範囲)のシリコンオイル中で、300～1600V/mm の直流電界を印加し、印加電界に応じて、分極時間を調整した結果を表9の No.11～15に示す。

表9の No.11のように印加電界が 350V/mm 未満では、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は、発明例の PMN65/PIN03-PT32(Ca1)素子と比較例の PMN68-PT32 素子は、それぞれ 35%、32%であり、横方向振動モード用の素子の特性としては不十分であった。加えて、印加電界が300V/mm で100分よりも短い印加時間においては、発明例の PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例の PMN68-PT32 素子共に、更に低い電気機械結合係数 $k_{31}$ しか得られなかった。これは、印加電界が 350V/mm 未満では、分極が不十分なためであると考えられる。一方、表9の No.15のように印加電界が 1500V/mm を超えると、分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ は、発明例の PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例の PMN68-PT32 素子は、それぞれ 40%、38%であった。加えて、印加電界が1600V/mm で印加時間が30分を超える場合では、印加中または印加終了直後に圧電単結晶素子中にクラックを発生する例が多く見られた。

上記のように、発明例である PMN65/PIN03-PT32 (Ca1) 素子と比較例である PMN68-PT32 素子共に適正な分極条件の範囲において、ほぼ同



様の分極方向に直交する方向(横方向振動モード)の電気機械結合係数 $k_{31}$ 値が得られた。

上述したところは、この発明の実施の形態の一部を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によって、インジウムニオブ酸鉛や Ca 等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶に比較して、遜色のない圧電単結晶素子を製造できた。さらに、インジウムニオブ酸鉛や Ca 等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶育成時のパイロクロア相の発現や、該単結晶の育成後の冷却時の熱クラック発生による結晶収率やウエーハ収率の低下が改善された。且つ、得られたウエーハから単結晶板を切出す時のチップングの発生による単結晶板収率の低下も同様に改善された。この事により、インジウムニオブ酸鉛や Ca 等の添加物のない鉛系ペロブスカイト構造単結晶から製造される圧電単結晶素子に比較して十分安価に製造できるようになったため、従来適応できなかった広い応用分野にも適応できる圧電単結晶素子を供給できるようになった。

表1

サンプルNo.	PMN68-PT32				PMN65/PIN03-PT32 (Ca1)			
	パイロクロア相 有無/状況	結晶収率 (%)	熱クランク 有無/状況	ウェーハ収率 (%)	パイロクロア相 有無/状況	結晶収率 (%)	熱クランク 有無/状況	ウェーハ収率 (%)
1	あり/多結晶化	0	あり/少数	0	なし/-	95	あり/少数	83
2	あり/結晶表面	75	あり/全体	38	あり/結晶表面	86	なし/-	85
3	あり/結晶上部	58	あり/底部	40	なし/-	98	なし/-	92
4	なし/-	85	あり/全体	45	なし/-	93	あり/少数	86
5	あり/多結晶化	16	あり/少数	5	あり/結晶表面	83	あり/少数	70
平均収率 (%)	-	46.8	-	25.6	-	91.0	-	83.2

表2

チップピング発生	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (Cal)
あり	2 7	6
なし	2 3	4 4
発生比率 (%)	5 4	1 2
単結晶板収率 (%)	4 6	8 8

表3

	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (Cal)	Pb (Zr, Ti) O <sub>3</sub>
横方向振動モードにおける圧電特性	電気機械結合係数 k <sub>31</sub>	6 1	5 9
	圧電歪定数 d <sub>31</sub>	-1 2 0 0	-1 1 0 0
			3 0

表4

結晶方位	角度	横方向振動モードにおける電気機械結合係数 $k_{31}$ (%)		
		PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (Cal)	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>
[100]	0	61	59	30
	5	61	57	
	10	60	55	
	15	53	50	
	20	42	38	
	25	40	36	
	30	35	31	
	35	32	31	
	40	54	50	
[110]	45	59	58	
	50	53	51	
	55	32	30	
	60	35	31	
	65	37	31	
	70	34	32	
	75	54	50	
	80	56	53	
	85	57	55	
[010]	90	60	59	

表5

縦方向振動 モードにお ける圧電特 性	電気機械結合係数 $k_{33}$	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (CaI)	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>
	圧電歪定数 $d_{33}$	9 2	8 6	5 9
		2 0 0 0	1 6 0 0	2 2 0

表6

縦方向振動 モードにお ける圧電特 性	1-3コンポジット圧電素子			Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>
	比誘電率 $\epsilon_{33}^T$	PMN68-PT32	PMN65/PIN03-PT32 (CaI)	
	圧電歪定数 $d_h$	-	2 5 0 0	1 8 0 0
		-	1 2 0	4 0

表7

サンプルNo.	PMN/PIN-PT (Ca)				評価結果			
	PMN (Ca)	PIN (Ca)	PT (Ca)	Ca	パイロクロア相	結晶収率	熱クランク	ウェーハ収率
	mol%	mol%	mol%	mol%	有無/状況	%		%
6	35.0	0.1	64.9	0.05	なし	95	なし	95
7	97.9	0.05	2.05	0.05	有り/結晶表面	85	有り/少数	80
8	69.9	30.0	0.1	10.0	有り/結晶表面	83	なし	89
9	35.0	30.0	35.0	10.0	なし	94	有り/少数	85
サンプルNo.	PZN/PIN-PT (Ca)				評価結果			
	PZN (Ca)	PIN (Ca)	PT (Ca)	Ca	パイロクロア相	結晶収率	熱クランク	ウェーハ収率
	mol%	mol%	mol%	mol%	有無/状況	%		%
10	98.0	0.1	1.9	10.0	なし	93	なし	90
11	70.0	0.1	29.9	0.05	有り/結晶表面	85	有り/少数	80
12	69.9	30.0	0.1	10.0	有り/結晶表面	83	なし	89

表8

実施例3の圧電 単結晶素子	追加元素	$k_{31}$	機械的品 質係数 $Q_m$	比誘電率 $\epsilon_r$	備考
PMN65/PIN03- PT32(Cal)	追加元素:0mol%	59.0%	65.0	3500	本發明
	Mn:0.5mol ppm	53.5%	120.0	3200	本發明
	Mn:5mol%	51.5%	150.0	3100	本發明
	Cr:2mol%	48.3%	120.0	3210	本發明
	Sb:2mol%	50.1%	75.0	4500	本發明
	W:2mol%	49.8%	68.4	4300	本發明
	Al:2mol%	49.3%	69.1	3800	本發明
	La:2mol%	45.0%	67.0	4600	本發明
	Li:2mol%	50.2%	66.0	3700	本發明
	Ta:2mol%	50.6%	67.4	4700	本發明
	Mn+Cr:2mol%	50.2%	170.0	3200	本發明

表9

No.	分極条件			k <sub>31</sub> (%)		備考	
	温度	電界	時間	PMN68- PT32	PMN65/PIN 03- PT32(Ca1)		
	℃	V/mm	min				
1	15	700	180	25	20	温度 の範 囲	比較例
2	20	700	100	60	58		発明例
3	40	700	60	61	59		発明例
4	200	700	30	61	58		発明例
5	250	700	30	32	30		比較例
6	40	300	180	30	28	電界 の範 囲	比較例
7	40	350	100	60	59		発明例
8	40	700	60	61	59		発明例
9	40	1500	30	61	60		発明例
10	40	1600	30	32	30		比較例
11	200→25 電界冷却	300	100	35	32	電界 の範 囲	比較例
12	200→25 電界冷却	350	100	62	59		発明例
13	200→25 電界冷却	700	60	60	57		発明例
14	200→25 電界冷却	1500	30	61	59		発明例
15	200→25 電界冷却	1600	30	40	38		比較例



## 請求の範囲

1. マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3]$  または亜鉛ニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3]$  : 35~98mol%、およびチタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$  : 0.1~64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}) \text{O}_3]$  : 0.05~30mol% を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の 0.05~10mol% がカルシウムと置換されている複合ペロブスカイト構造の圧電単結晶。

2. マグネシウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3]$  または亜鉛ニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3]$  : 35~98mol%、およびチタン酸鉛  $[\text{PbTiO}_3]$  : 0.1~64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛  $[\text{Pb} (\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}) \text{O}_3]$  : 0.05~30mol% を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の 0.05~10mol% がカルシウムと置換され、さらに Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる少なくとも 1 つの元素が合計で 5mol% 以下含まれている複合ペロブスカイト構造の圧電単結晶。

3. 請求項 1 または 2 に記載した圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向とし、それにほぼ直交する  $[100]$  方向と  $[010]$  方向を含む面である  $(001)$  面を垂直に裁断する面を端面とする横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子であって、

その端面の法線方向が  $[100]$  方向または  $[010]$  方向を  $0^\circ$  としたときに、 $0^\circ \pm 15^\circ$  以内あるいは、 $45^\circ \pm 5^\circ$  以内である圧電単結

晶素子。

4. 請求項 1 または 2 に記載した圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向とし、それにほぼ直交する  $[100]$  方向、 $[010]$  方向あるいは、 $[110]$  方向を前記単結晶素子の端面の法線方向とする横方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{31}$ ) を利用する圧電単結晶素子であって、

その単結晶素子の端面の法線方向が  $[100]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内、または  $[010]$  軸  $\pm 15^\circ$  の立体角以内あるいは、 $[110]$  軸  $\pm 5^\circ$  の立体角以内である圧電単結晶素子。

5. 請求項 1 または 2 に記載した圧電単結晶のインゴットの  $[001]$  方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(001)$  面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用する圧電単結晶素子であって、

分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径を  $a$  とし、分極方向に平行な方向の素子長さを  $b$  とするとき、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$  の関係式を満足する圧電単結晶素子。

6. 請求項 1 または 2 に記載した圧電単結晶のインゴットの  $[110]$  方向を分極方向とし、それに平行な方向の振動モード、即ち、 $(110)$  面を端面とする縦方向振動モードの電気機械結合係数 ( $k_{33}$ ) を利用す

る圧電単結晶素子であって、

分極方向に直交する素子端面の最小辺の長さ又は直径を  $a$  とし、分極方向に平行な方向の素子長さを  $b$  とするとき、 $a$  と  $b$  が  $b/a \geq 2.5$  の関係式を満足する圧電単結晶素子。

7. 請求項 5 または 6 に記載した圧電単結晶素子の複数個を、分極方向に直交する素子端面が同一平面内に位置するように配列することによって形成してなる 1-3 コンポジット圧電素子。

8. 請求項 1 または 2 に記載した圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す前後に、単結晶のインゴットの分極すべき方向あるいは、切り出した単結晶素子材料の分極すべき方向に、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $350 \sim 1500\text{V/mm}$  の直流電界を印加するか、または該単結晶素子材料のキュリー温度 ( $T_c$ ) より高い温度で  $350 \sim 1500\text{V/mm}$  の直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって単結晶のインゴットを分極する工程あるいは、単結晶素子材料を分極する工程を有する請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項に記載した圧電単結晶素子の製造方法。

9. マグネシウムニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ] または亜鉛ニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ]:  $35 \sim 98\text{mol}\%$ 、およびチタン酸鉛 [ $\text{PbTiO}_3$ ]:  $0.1 \sim 64.9\text{mol}\%$ 、インジウムニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ]:  $0.05 \sim 30\text{mol}\%$

を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の 0.05～10mol% がカルシウムと置換されている圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程と、

この単結晶素子材料の分極すべき方向に、20～200℃の温度範囲で 350～1500V/mm の直流電界を印加することによって単結晶素子材料を分極する工程か、または該単結晶素子材料のキュリー温度 ( $T_c$ ) より高い温度で 350～1500V/mm の直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって単結晶素子材料を分極する工程と、  
を有する圧電単結晶素子の製造方法。

10. マグネシウムニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ] または亜鉛ニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ] : 35～98mol%、およびチタン酸鉛 [ $\text{PbTiO}_3$ ] : 0.1～64.9mol%、インジウムニオブ酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ] : 0.05～30mol% を含有する組成物であって、該組成物中の鉛の 0.05～10mol% がカルシウムと置換されている圧電単結晶のインゴットの分極すべき方向に、20～200℃の温度範囲で 350～1500V/mm の直流電界を印加することによって前記圧電単結晶のインゴットを分極する工程か、または該単結晶素子材料のキュリー温度 ( $T_c$ ) より高い温度で 350～1500V/mm の直流電界を印加したまま室温まで冷却することによって前記圧電単結晶のインゴットを分極する工程と、この圧電単結晶のインゴットから所定形状の単結晶素子材料を所定方向に切り出す工程とを有する圧電単結晶素子の製造方法。

11. 請求項9あるいは、10の任意の請求項において、前記圧電単結晶のインゴットに、さらに Mn、Cr、Sb、W、Al、La、Li および Ta の内から選ばれる1又は2以上の元素が合計で5 mol%以下含まれている圧電単結晶素子の製造方法。

図1

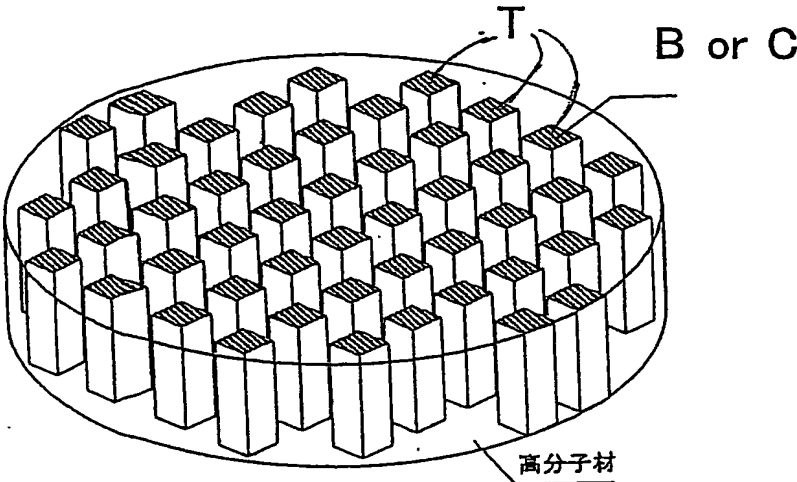
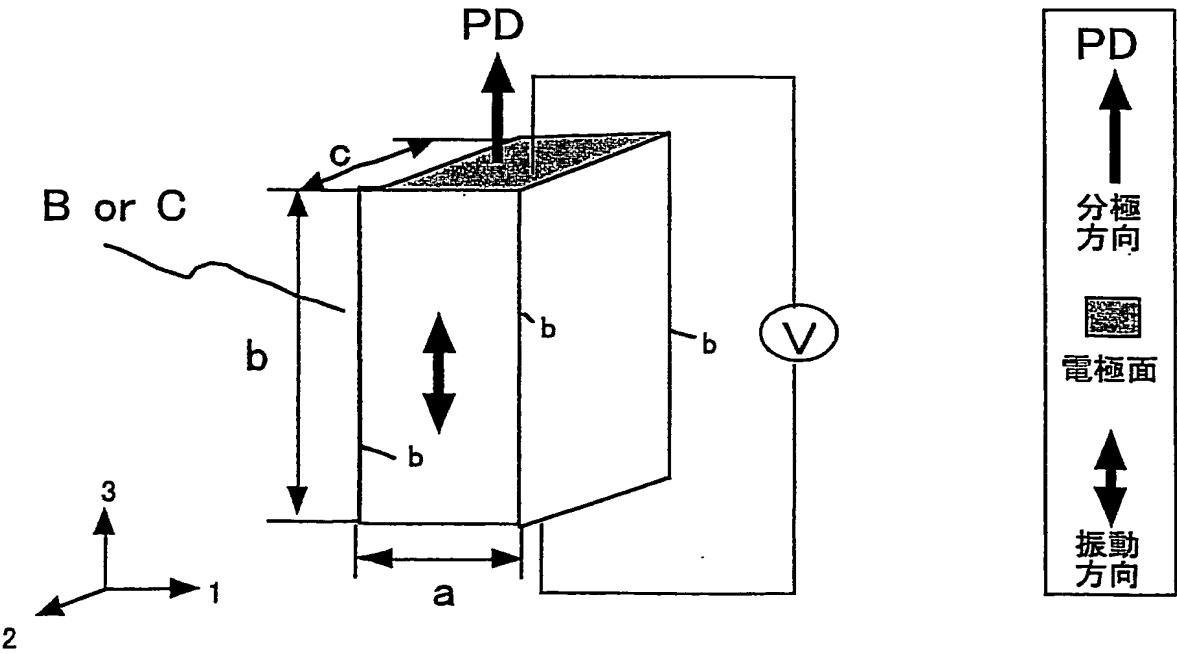


図2



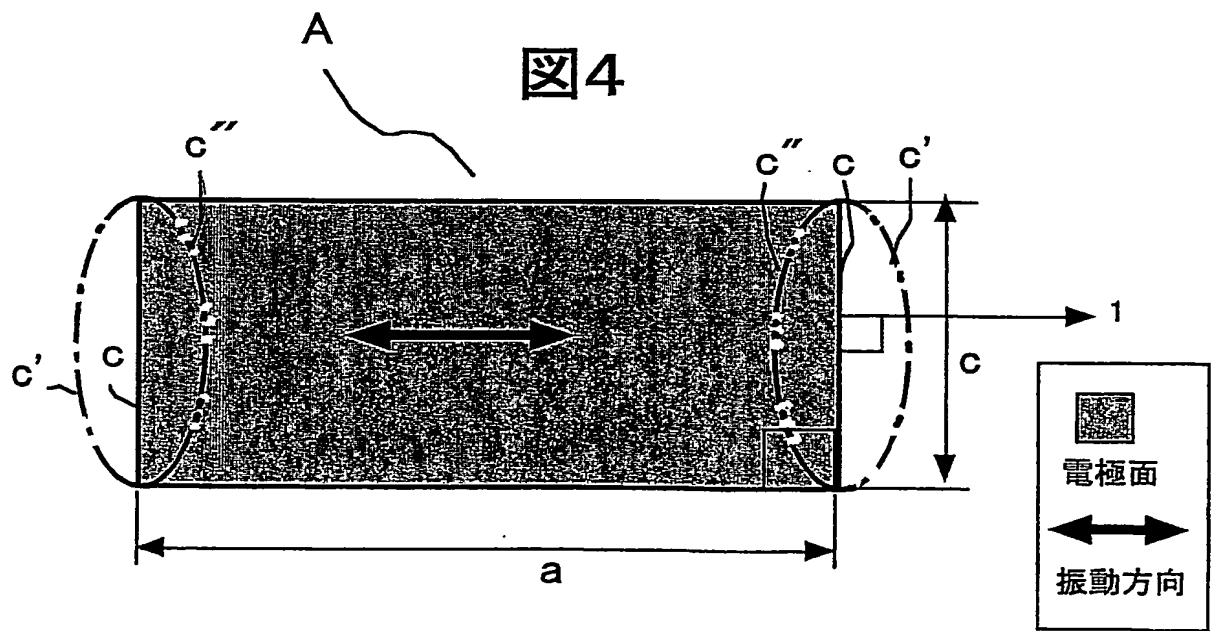
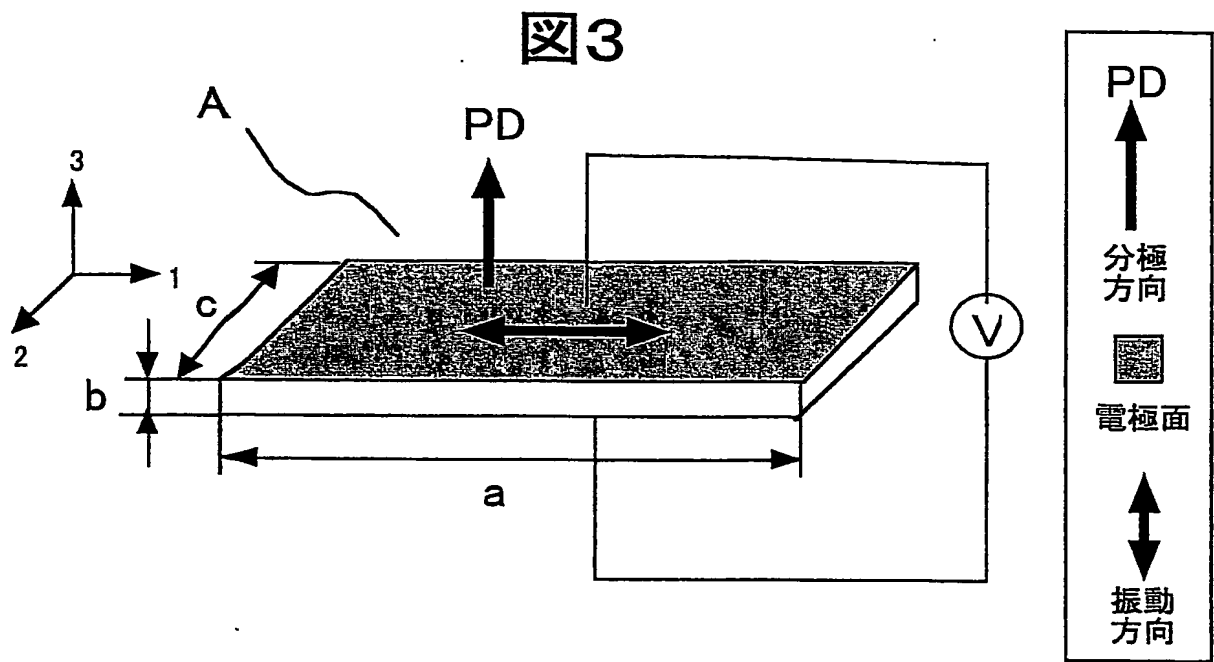


図5

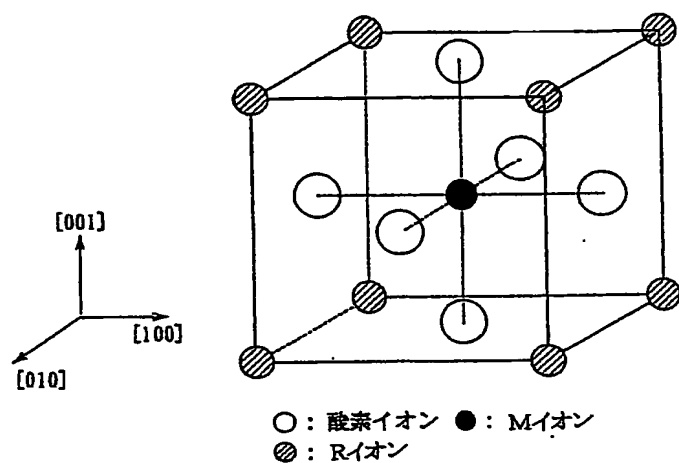


図6

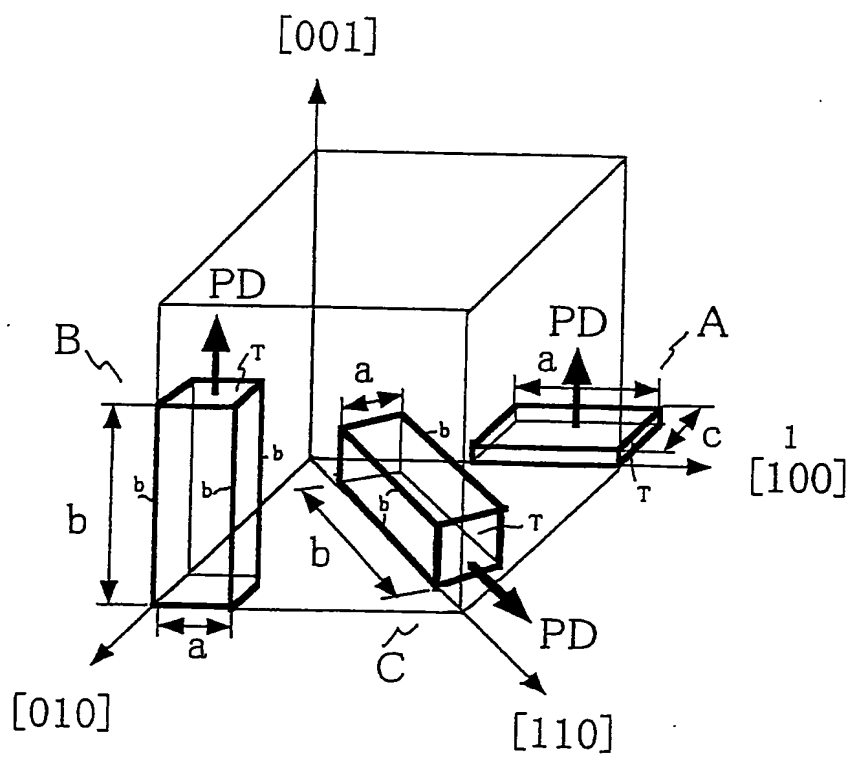




図7A

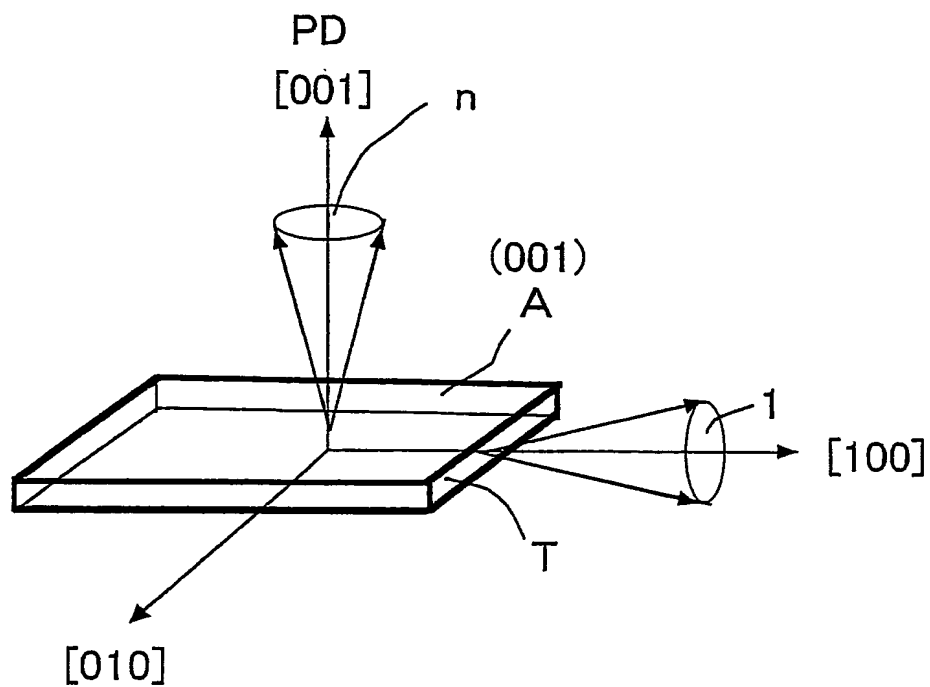


図7B

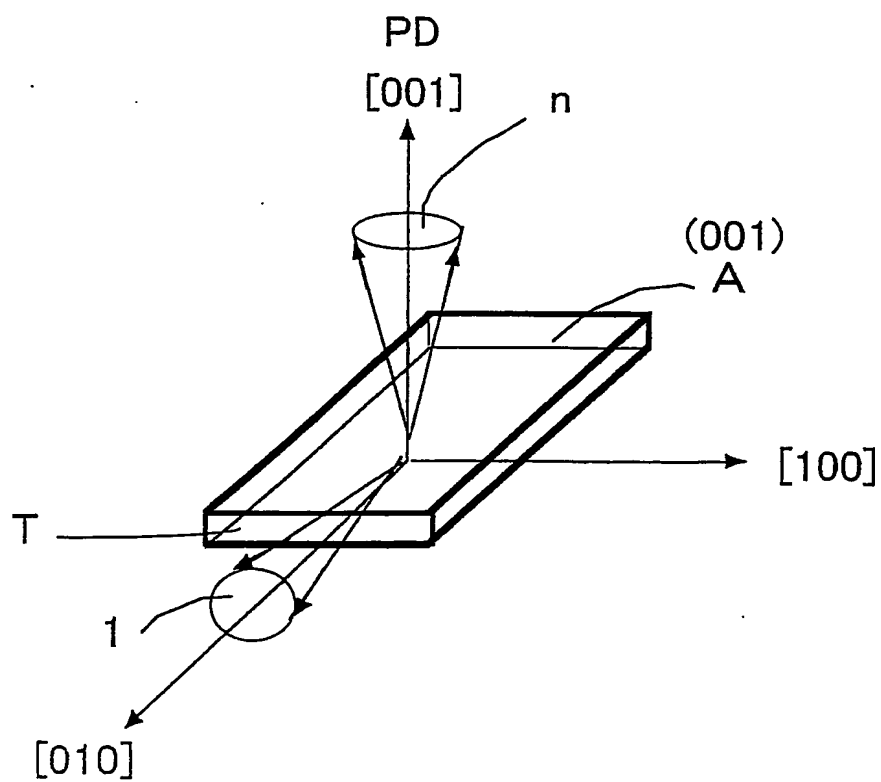


図7C

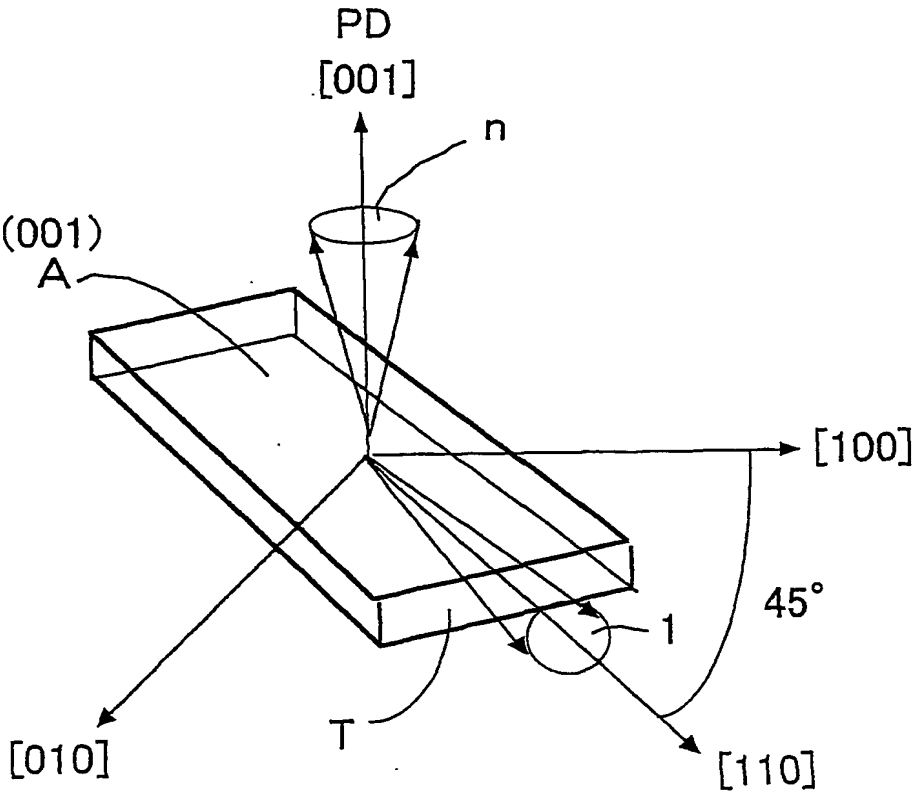


図8

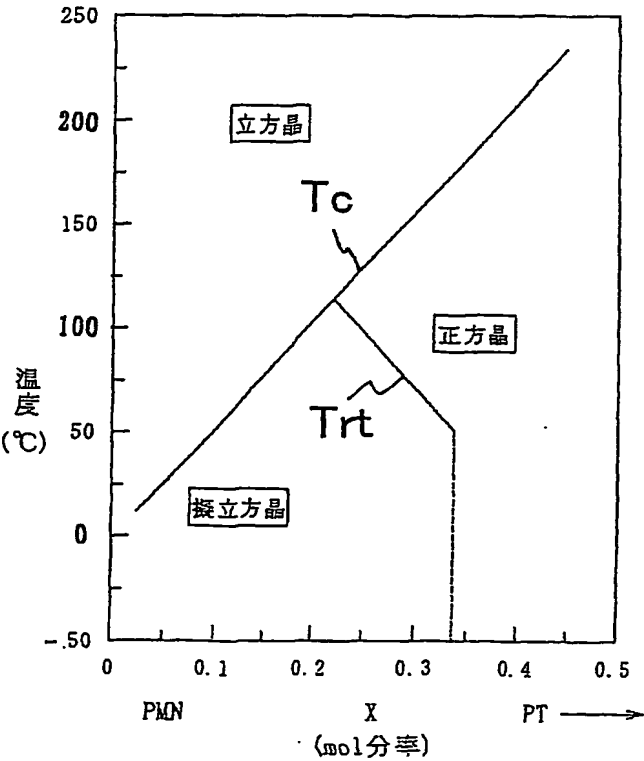


図9

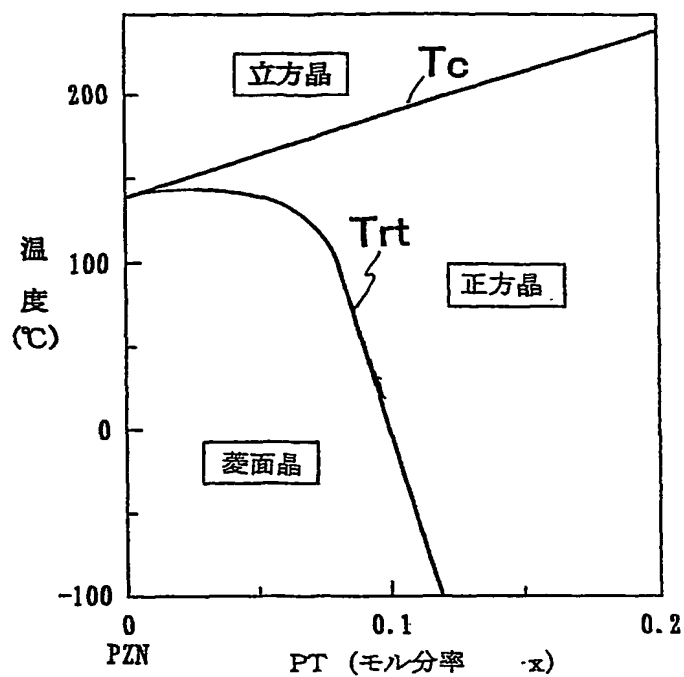
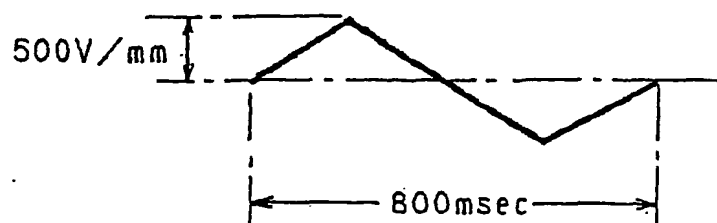


図10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C30B29/30, C30B29/32, H01L41/08, H01L41/187, H01L41/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C30B29/30, C30B29/32, H01L41/08, H01L41/187, H01L41/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Guisheng XU et al., Growth and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals by the modified Bridgman technique, Solid State Communications, 2001, Vol.120, page 321 to 324	1-11
A	JP 9-188597 A (Toshiba Corp.), 22 July, 1997 (22.07.97), & US 6020675 A	1-11
A	JP 11-312946 A (Kyocera Corp.), 09 November, 1999 (09.11.99), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 November, 2004 (08.11.04)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/30, C30B29/32, H01L41/08, H01L41/187, H01L41/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B29/30, C30B29/32, H01L41/08, H01L41/187, H01L41/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Guisheng XU et al., Growth and piezoelectric properties of Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> crystals by the modified Bridgman technique, Solid State Communications, 2001, Vol.120, pp.321-324	1-11
A	JP 9-188597 A (株式会社東芝) 1997.07.22 & US 6020675 A	1-11
A	JP 11-312946 A (京セラ株式会社) 1999.11.09 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416